

JP1998251514A

1998-9-22

Bibli graphic Fields

Document Identity

(19)【発行国】	(19) [Publication Office]
日本国特許庁(JP)	Japan Patent Office (JP)
(12)【公報種別】	(12) [Kind of Document]
公開特許公報(A)	Unexamined Patent Publication (A)
(11)【公開番号】	(11) [Publication Number of Unexamined Application]
特開平10-251514	Japan Unexamined Patent Publication Hei 10 - 251514
(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成10年(1998)9月22日	1998 (1998) September 22 days

Public Availability

(43)【公開日】	(43) [Publication Date of Unexamined Application]
平成10年(1998)9月22日	1998 (1998) September 22 days

Technical

(54)【発明の名称】	(54) [Title of Invention]
ゴム組成物	RUBBER COMPOSITION
(51)【国際特許分類第6版】	(51) [International Patent Classification, 6th Edition]
C08L 81/04	C08L 81/04
C08J 3/24 CEQ	C08J 3/24 CEQ
【FI】	[FI]
C08L 81/04	C08L 81/04
C08J 3/24 CEQ Z	C08J 3/24 CEQ Z
【請求項の数】	[Number of Claims]
3	3
【出願形態】	[Form of Application]
FD	FD
【全頁数】	[Number of Pages in Document]
4	4

Filing

【審査請求】	[Request for Examination]
未請求	Unrequested
(21)【出願番号】	(21) [Application Number]
特願平9-72635	Japan Patent Application Hei 9 - 72635
(22)【出願日】	(22) [Application Date]
平成9年(1997)3月10日	1997 (1997) March 10 days

21572
21572

Parties**Applicants**

(71)【出願人】 (71) [Applicant]
 【識別番号】 [Identification Number]
 000219325 000219325
 【氏名又は名称】 [Name]
 東レチオコール株式会社 TORAY THIOKOL CO. LTD. (DB 69-079-1611)
 【住所又は居所】 [Address]
 千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レビル Chiba Prefecture Urayasu City Mihama 1-8-1 Toray Building

Inventors

(72)【発明者】 (72) [Inventor]
 【氏名】 [Name]
 松井 達郎 Matsui Tatsuro
 【住所又は居所】 [Address]
 千葉県市原市千種海岸2番3 東レチオコール Inside of Chiba Prefecture Ichihara City Chikusa Kaigan
 株式会社千葉工場内 second 3 Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) Chiba
 Works

Agents

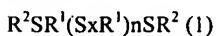
(74)【代理人】 (74) [Attorney(s) Representing All Applicants]
 【弁理士】 [Patent Attorney]
 【氏名又は名称】 [Name]
 香川 幹雄 Kagawa Mikio

Abstract

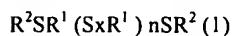
(57)【要約】 (57) [Abstract]
 【課題】 [Problems to be Solved by the Invention]
 本来のゴムの性能にポリサルファイド重合体の performance of polysulfide polymer being added by
 性能が加味されて從来より一層の耐油性、ガソ performance of original rubber, until recently oil resistance,
 リン等のガス耐透過性、耐候性および耐オゾン gas permeation resistance, antiweathering
 性が改善され、しかも加工性の改善されたゴム agent and ozone resistance of further are
 組成物を提供すること。 improved, furthermore offer rubber composition where
 fabricability is improved.

【解決手段】

二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種100重量部と末端がチオール基を有しないポリサルファイド重合体において、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体



average number of bonds of sulfur exceeding 2 in polysulfide polymer where rubber at least 1 kind 100 parts by weight and terminal which possess double bond, crosslinking doing and can become the elastomer do not have thiol group, polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) which is repeated with 6 or fewer



(但し x は平均 2 を越えて 6 以下の整数。n は 1 から 50 までの整数。R¹ は炭素数 2~10 のアルキレン基及び/又は炭素数 2~10 のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が 2~20 のポリオキシアルキレン基。R² は SH を含まず、水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する。)

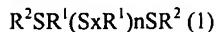
10.0~100.0 重量部からなる架橋可能なゴム組成物。

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも 1 種 100 重量部と末端がチオール基を有しないポリサルファイド重合体において、硫黄の平均結合数が 2 を越えて 6 以下で繰り返される一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体



(但し x は平均 2 を越えて 6 以下の整数。n は 1 から 50 までの整数。R¹ は炭素数 2~10 のアルキレン基及び/又は炭素数 2~10 のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が 2~20 のポリオキシアルキレン基。R² は SH を含まず、水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する。)

10.

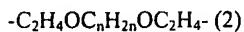
0~100.0 重量部からなる架橋可能なゴム組成物。

【請求項 2】

一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体が分子量 200~15,000 である室温において液状を呈するポリサルファイド重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のゴム組成物。

【請求項 3】

一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体が一般式(1)の R¹ が式(2)で示されるポリサルファイド重合体であることを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載のゴム組成物。



(但し n は 1~2 の整数である。)

(However as for x exceeding average 2, as for integer. n of 6 or fewer as for integer. R¹ to 1 to 5 0 oxyalkylene group and/or oxygen number of alkylene group and/or carbon number 2~10 of carbon number 2~10 as for polyoxyalkylene group. R² 2 - 20 does not include SH, hydroxy group, vinyl basis, possesses functional group of at least 1 kind which is chosen from silyl group.)

crosslinkable rubber composition. which consists of 10.0 - 100.0 parts by weight

[Claim(s)]

[Claim 1]

average number of bonds of sulfur exceeding 2 in polysulfide polymer where rubber at least 1 kind 100 parts by weight and terminal which possess double bond, crosslinking doing and can become the elastomer do not have thiol group, polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) which is repeated with 6 or fewer



(However as for x exceeding average 2, as for integer. n of 6 or fewer as for integer. R¹ to 1 to 5 0 oxyalkylene group and/or oxygen number of alkylene group and/or carbon number 2~10 of carbon number 2~10 as for polyoxyalkylene group. R² 2 - 20 does not include SH, hydroxy group, vinyl basis, possesses functional group of at least 1 kind which is chosen from silyl group.)

10.

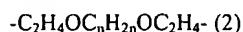
crosslinkable rubber composition. which consists of 0 - 100.0 parts by weight

[Claim 2]

It is a polysulfide polymer which displays liquid state in room temperature where polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) is molecular weight 200~15,000 and rubber composition. which is stated in Claim 1 which is made feature

[Claim 3]

polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) it is a polysulfide polymer where the R¹ of General Formula (1) is shown with Formula (2) and rubber composition. which is stated in Claim 1 or 2 which is made feature



(However n is integer 1 - 2.)

Specification**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返えされるポリサルファイド重合体と二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種からなる架橋可能なゴム組成物に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来固体のポリサルファイド重合体と二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴムを配合してなるゴム組成物は耐油性を要求される分野、ガソリン等のガスの透過のゴムの改質剤として小量用いられてきたが、固体であるが故に加工性に問題があつたり十分な期待する性能が発揮できずにいた。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、本来のゴムの性能にポリサルファイド重合体の性能が加味されて従来より一層の耐油性、ガソリン等のガス耐透過性、耐候性および耐オゾン性が改善され、しかも加工性の改善されたゴム組成物を提供することにある。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らが鋭意検討した結果、本発明の上記目的は、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種100重量部と末端がチオール基を有しないポリサルファイド重合体において、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示されるポリサルファイド重合体



(但し x は平均 2 を越えて 6 以下の整数。n は 1 から 50までの整数。R¹は炭素数 2~10 のアルキレン基及び/又は炭素数 2~10 のオキシアルキレン基及び/又は酸素数が 2~20 のポリオキシアルキレン基。R²は SH を含まず、水酸基、ビニール基、シリル基より選ばれた少なくとも 1 種の官能基を有する。)

[Description of the Invention]**[0001]****[Technological Field of Invention]**

this invention, average number of bonds of sulfur in repeat unit exceeding 2, 繰り返し単位中の硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返えされるポリサルファイド重合体と二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム少なくとも1種からなる架橋可能なゴム組成物に関する。

[0002]**[Prior Art]**

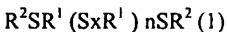
But until recently polysulfide polymer and double bond of solid it possesses,crosslinking doing, combining rubber which can become elastomer, asfor rubber composition which becomes small quantity it was used is required oil resistance as modifier of rubber of transmission of field、 gasoline or other gas which, because it is a solid, there is a problem in fabricability sufficient without showing performance which is expected, it was.

[0003]**[Problems to be Solved by the Invention]**

As for objective of this invention, performance of polysulfide polymer being added by performance of original rubber, until recently oil resistance、 gasoline or other gas permeation resistance、 antiweathering agent and the ozone resistance of further are improved, furthermore it is to offer rubber composition where fabricability is improved.

[0004]**[Means to Solve the Problems]**

average number of bonds of sulfur exceeding 2 in polysulfide polymer where rubber at least 1 kind 100 parts by weight and terminal where these inventors result of diligent investigation, above-mentioned objective of this invention, has double bond, crosslinking doing and can become the elastomer do not have thiol group, polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) which is repeated with 6 or fewer



(However as for x exceeding average 2, as for integer, n of 6 or fewer as for integer, R¹ to 1 to 50 oxyalkylene group and/or oxygen number of alkylene group and/or carbon number 2~10 of carbon number 2~10 as for polyoxyalkylene group。R² 2 - 20 does not include SH, hydroxy group、 vinyl basis, possesses functional group of at least 1 kind which is chosen from silyl group.)

10.0~100.0重量部からなる架橋可能なゴム組成物、によって工業的に有利に達成されることが判明した。

【0005】

本発明の最大の特徴は、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴムと特定のポリサルファイド重合体との特定割合の組成物とすることによって、耐油性とガソリン等のガス耐透過性とともに改善され、しかも加工性の改善されたゴム組成物を提供した点にある。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明において、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示される特定のポリサルファイド重合体は、下記の方法により得ることが出来る。

【0007】

まず、素原料としては、通常、骨格が-S(CH₂CH₂OCH₂OCH₂CH₂S₂)nCH₂CH₂OCH₂OCH₂CH₂S-で示される(n=1~50)パトリックらの米国特許第2466963に記載されたポリサルファイド重合体の中から選ばれ、硫黄の結合数は2である。

この末端基がSH基であるポリサルファイド重合体の末端基を水酸基、ビニール基もしくはシリル基にする。

【0008】

末端基が水酸基であるポリサルファイド重合体は末端基がSH基であるポリサルファイド重合体に酸化エチレン又は酸化プロピレン等の酸素原子含有環状エーテル化合物を付加することにより容易に得られる。

又末端基がSH基であるポリサルファイド重合体に2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等のビニール基と反応させることによっても容易に得られる。

【0009】

末端基がビニール基であるポリサルファイド重合体は末端基がSH基であるポリサルファイド重合体にビニール基を有する有機化合物例えばアリルクロライド及び反応させると当モルのトリエチルアミン等の3級アミンを添加することでも容易に得られる。

又末端基がSH基であるポリサルファイド重合体にジアクリレートを付加させることによっても

It is achieved to industrially it was ascertained profitably with crosslinkable rubber composition, which consists of 10.0 - 100.0 parts by weight.

[0005]

maximum feature of this invention, it possesses double bond, crosslinking does and it makes composition of certain proportion of rubber and specific polysulfide polymer which can become elastomer, oil resistance and gasoline or other gas permeation resistance are together improved by, furthermore there is a point which offered the rubber composition where fabricability is improved.

[0006]

[Embodiment of the Invention]

Regarding to this invention, average number of bonds of sulfur exceeding 2, it can acquire specific polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) which is repeated with 6 or fewer, with below-mentioned method.

[0007]

First, usually, skeleton -S is chosen from midst of polysulfide polymer which is stated in U.S. Patent 2466963 of (n=1~50) Patrick and others which is shown with (CH₂CH₂OCH₂OCH₂CH₂S₂)
nCH₂CH₂OCH₂OCH₂CH₂S- as elemental raw material, number of bonds of sulfur is 2.

end group of polysulfide polymer where this end group is SH group is designated as hydroxy group, vinyl basis or silyl group.

[0008]

polysulfide polymer where end group is hydroxy group is acquired easily by adding ethylene oxide or propylene oxide or other oxygen atom-containing cyclic ether chemical compound to polysulfide polymer where end group is SH group.

In addition it is acquired to polysulfide polymer where end group is SH group easily 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate or other vinyl it reacts with basis with.

[0009]

polysulfide polymer where end group is vinyl basis that organic compound for example allyl chloride which possesses vinyl basis in polysulfide polymer where end group is SH group and it reacts is acquired by fact that triethylamine or other tertiary amine of equimolar is added easily.

In addition it is acquired to polysulfide polymer where end group is SH group easily diacrylate is added with.

容易に得られる。

[0010]

末端基がシリル基であるポリサルファイド重合体は末端基が SH 基又は OH 基であるポリサルファイド重合体にシリル基を有する有機化合物例えばトリエトキシ 3-プロピールイソシアネートシラン等のイソシアネートシラン、エポキシシラン等の付加反応をさせることにより容易に得られる。

[0011]

本発明で用いられる硫黄の平均結合数が 2 を越えて 6 以下で繰り返される一般式(1)で示される特定のポリサルファイド重合体は、かくして得られる末端基が水酸基、ビニール基もしくはシリル基である上記ポリサルファイド重合体に、アルカリ触媒下硫黄を添加して温度 40~110 deg C、好ましくは 60~95 deg C、反応時間 10 分~9 時間、好ましくは 1~3 時間処理し、平均硫黄の結合数が 2 を越えて 6 以下とすることによって得ることが出来る。

ここでアルカリ触媒は通常トリエチルアミン等のアミン類および陰イオン性交換樹脂等が使われる。

使用される触媒量はポリサルファイド重合体 100 重量部に対して 0.02~5.0 重量部、好ましくは 0.1~2.0 重量部である。

[0012]

本発明において、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴムとしては、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソブレンゴム、ブタジエン-ステレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム及び(又は)その水添ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化されたブチルゴム等のハロゲン化ゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン-プロピレン-タポリマ、エチレン-酢酸ビニールコポリマ、カルボキシゴム、エポキシドゴム等が挙げられる。

[0013]

特にポリサルファイド重合体に対する相溶性が高くかつ極性の高いゴム例えばブタジエン-ステレンゴム、ブタジエン-アクリロニトリルゴム及び(又は)その水添ゴム、ブチルゴム、ハロゲン化されたブチルゴム等のハロゲン化ゴム、エピクロロヒドリンゴム、エチレン-プロピレンタポリマ、エチレン-酢酸ビニールコポリマ等がより好ましい性能を発揮するので都合がよい。

また、熱可塑性エラストマーとして用いられる動的加硫ゴムの改質ゴムに使用することも妨げない。

group is SH group easily diacrylate is added with .

[0010]

polysulfide polymer where end group is silyl group is acquired easily by doing the organic compound for example triethoxy 3- professional peel isocyanate silane or other isocyanate silane、 epoxy silane or other addition reaction which possesses silyl group in polysulfide polymer where the end group is SH group or OH group.

[0011]

average number of bonds of sulfur which is used with this invention exceeding 2, adding sulfur under alkali catalyst to above-mentioned polysulfide polymer where end group which is acquired in this way is hydroxy group、 vinyl basis or silyl group, temperature 40~110 deg C、 preferably 60~95 deg C, reaction time 10 min~9 hours、 preferably 1~3 hours it treats specific polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) which is repeated with 6 or fewer, number of bonds of even sulfur exceeding 2, it makes 6 or fewer, it can acquire with .

alkali catalyst usually triethylamine or other amine and anionic exchange resin etc is used here.

catalyst amount which is used is 0.02 - 5.0 parts by weight, preferably 0.1~2.0 parts by weight vis-a-vis polysulfide polymer 100 parts by weight.

[0012]

Regarding to this invention, it possesses double bond, crosslinking does and the hydrogenated rubber、 butyl rubber、 halogenation of natural rubber、 butadiene rubber, isoprene rubber、 butadiene-styrene rubber, butadiene-acrylonitrile rubber and/or it can list butyl rubber or other halogenated rubber、 epichlorohydrin rubber, ethylene-propylene- タ polymer、 ethylene-vinyl acetate copolymer、 carboxy rubber、 epoxide rubber etc which is done as rubber which can become elastomer.

[0013]

Especially because compatibility for polysulfide polymer to be high and hydrogenated rubber、 butyl rubber, halogenation of rubber for example butadiene-styrene rubber、 butadiene-acrylonitrile rubber and/or where polarity is high shows performance where butyl rubber or other halogenated rubber、 epichlorohydrin rubber, ethylene-propylene タ polymer、 ethylene-vinyl acetate copolymer etc which is done is more desirable are convenient.

In addition, it is not something which also using for improvement rubber of dynamic vulcanization rubber which

ものでない。

[0014]

本発明において、硫黄の平均結合数が2を越えて6以下で繰り返される一般式(1)で示される特定のポリサルファイド重合体の使用量は、二重結合を有し、架橋してエラストマーになりうるゴム100重量部に対して10.0~100.0重量部である必要がある。

10.0重量部未満であると、本発明の所望の効果を充分得ることができず、また、100.0重量部を超えると、ゴム本来の特性を損なう恐れがある。

[0015]

本発明にかかるゴム組成物には、酸化亜鉛(亜鉛華)更に場合によっては他の加硫剤、加硫促進剤、加硫助剤、軟化剤、および充填剤がを含有させていてもよい。

[0016]

加硫剤としては、硫黄、テトラメチルチウラムジスルフィド等が挙げられる。

加硫促進剤としては、Nシクロヘキシリ2ベンゾチアゾールスルヘンアミド等のチアゾール系化合物、ジフェニルグアニジン等のグアニジン系化合物、テトラメチルチウラムジスルフィド等のチウラム系化合物、およびジメチルジチオカルバミン酸亜鉛等のジチオ酸塩系化合物等が挙げられる。

[0017]

軟化剤としてはプロセスオイル、潤滑油、パラフィン、コールタール、ひまし油等が挙げられる。

充填剤としてはカーボン、炭酸カルシウム、珪酸塩等が挙げられる。

[0018]

本発明に係るゴム組成物は、種々の工業的ゴム製品例えはケーブル外套、伝導ベルト、Vベルト、ベルトコンベヤ、ローラ被覆、自動車・自転車等のタイヤトレッド、タイヤカーカス、タイヤ側面壁およびチューブ、靴の材料、パッキング、緩衝素子、制振材、免振ゴム、電線絶縁材、ゴルフボール、およびゴムシート等に適用可能である。

[0019]

【実施例】

is used as thermoplastic elastomer obstructs.

[0014]

Regarding to this invention, average number of bonds of sulfur exceeding 2, it is unnecessary to be 10.0 - 100.0 parts by weight vis-a-vis rubber 100 parts by weight where amount used of specific polysulfide polymer which is shown with General Formula (1) which is repeated with 6 or fewer, it possesses double bond, crosslinking does and can become elastomer.

10.0 When it is under parts by weight, satisfactory not be able to acquire the desired effect of this invention, in addition, when it exceeds 100.0 parts by weight, there is a possibility of impairing rubber intrinsic characteristics.

[0015]

zinc oxide (zinc white) furthermore when depending, other vulcanization agent, vulcanization accelerator, vulcanization aid, softener, and filler to rubber composition which depends on this invention, may be contained.

[0016]

As vulcanization agent, you can list sulfur, tetramethyl thiuram disulfide etc.

As vulcanization accelerator, you can list to Ncyclohexyl 2 benzothiazole 又 jp11 えん amide or other thiazole compound, diphenyl guanidine or other guanidine compound, tetramethyl thiuram disulfide or other thiuram compound, and zinc dimethyl dithiocarbamate or other dithioic acid salt compound etc.

[0017]

You can list process oil, lubricating oil, paraffin, coal tar, castor oil etc as softener.

You can list carbon, calcium carbonate, silicate etc as filler.

[0018]

rubber composition which relates to this invention, is applicable in material, packing, buff element, damping material, vibration damping rubber, electric cable insulator, golf ball, and rubber sheet etc of various industrially rubber article for example cable guard, conduction belt, V-belt, belt conveyor, roll coating, automobile * bicycle or other tire tread, tire carcass, tire side wall and tube, shoes.

[0019]

【Working Example(s)】

以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0020】

[実施例 1] ポリサルファイドポリマ(東レチオコール(株)製、商品名 LP3)に酸化エチレンを付加することにより末端を SH 基から OH 基に変換した。

このポリマ 75gr に硫黄粉末 22gr とトリエチルアミン 0.13gr を 200ml のガラス容器に入れて混ぜ、90 deg C で 4 時間混合を続行し赤褐色の透明液体を得た。

この原料 OH 末端のポリサルファイド重合体の 25 deg C の粘度は 27 ポイズに対して、生成物の粘度は 89 ポイズであった。

【0021】

ブタジエン-アクリロニトリルゴム 90 重量部、上記ポリサルファイド重合体 10 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、ジベンゾチアゾールジサルファイド 1 重量部、およびステアリン酸 1 重量部を 2 本ローラーで練り、これを 160 deg C、30 分間加硫させた。

JIS6301 に従って物性測定した。

又同じ配合比で JIS6300 に従ってキュラストメーターで 160 deg C での加硫試験をした。

比較対象として上記ポリサルファイド重合体の代わりに硫黄を 1.5 重量部使用し、ブタジエン-アクリロニトリルゴムを 100 重量部使用した以外は上記と全く同じにしたサンプルを得、同様に物性測定をし、またキュラストメーターで加硫試験をした。

又上記 2 サンプルの耐油性評価をした。

結果は下記表 1 の通りであった。

【0022】

【表 1】

Below, with Working Example , this invention is explained concretely, but the this invention is not something which is limited in these.

[0020]

terminal from SH group was converted to OH group by adding the ethylene oxide to [Working Example 1] polysulfide polymer (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) make, tradename LP3).

Inserting sulfur powder 22gr and triethylamine 0.1 3gr in glass container of 200 ml in this polymer 75gr, it mixed, continued 4 hours mixtures with 90 deg C and acquired transparent liquid of reddish brown.

As for viscosity of 25 deg C of polysulfide polymer of this starting material OHterminal viscosity of product was 89 poise vis-a-vis 27 poise.

[0021]

It kneaded butadiene-acrylonitrile rubber 90 parts by weight, above-mentioned polysulfide polymer 10 parts by weight, zinc oxide 5 parts by weight, di benzothiazole disulphide 1 part by weight, and stearic acid 1 part by weight with the two-roll mill, 160 deg C, 3 0 min vulcanized this.

Following to JIS 6301, property measurement it did.

In addition following to JIS 6300 with same proportion, it did the vulcanization test with 160 deg C with Curastometer.

sulfur 1.5 parts by weight was used in place of above-mentioned polysulfide polymer as comparative object, 100 parts by weight other than using butadiene-acrylonitrile rubber, sample which ismade completely same as description above was obtained, property measurement was done in same way, in addition vulcanization test was done with Curastometer.

In addition oil resistance evaluation of above-mentioned 2 sample was done.

Result was sort of below-mentioned Table 1.

[0022]

[Table 1]

表 1

加硫剤	ポリサルファイド重合体	粉末硫黄
硬さ(Hs JIS A)	47	48
引張強さ(kg/cm ²)	54	51
伸び(%)	630	830
100%引張応力(kg/cm ²)	10	8
300%引張応力(kg/cm ²)	16	12
加硫戻り(160°C)	なし	なし
耐油性試験(JIS No.3油 100°C×3日)		
体積変化率(%)	+22	+27

ポリサルファイド重合体が添加されている本発明のゴム組成物は、引張応力、耐油性が優れていることが判る。

【0023】

[実施例 2]分子量 2500 及び 4000 のポリサルファイドポリマ(東レチオコール(株)製、商品名 LP2)に酸化エチレンを付加することにより末端を SH 基から OH 基に変換し、各々ポリマ a 及びポリマ bを得た。

このポリマ a100gr に硫黄粉末 19gr とトリエチルアミン 0.3gr を 200ml のガラス容器に入れて混ぜ、90 deg C で 2 時間混合を続行し赤褐色の透明液体を得た。

更にその温度で 2 時間真空脱気を行なった。

この生成物であるOH末端のポリサルファイド重合体 c の 25 deg C の粘度は 429 ポイズであった。

また、このポリマ b100gr に硫黄粉末 10gr とトリエチルアミン 0.3gr を 200ml のガラス容器に入れて混ぜ、90 deg C で 2 時間混合を続行し赤褐色の透明液体を得た。

更にその温度で 2 時間真空脱気を行なった。

この生成物であるOH末端のポリサルファイド重合体 d の 25 deg C の粘度は 750 ポイズであった。

【0024】

ブタジエン-アクリロニトリルゴム 90 重量部、上記ポリサルファイド重合体 c10 重量部、酸化亜鉛 5 重量部、シクロヘキシリベンゾチアゾールジサルファイド 1 重量部、ステアリン酸 1 重量

As for rubber composition of this invention where polysulfide polymer is added, tensile stress, oil resistance issuperior, understands.

【0023】

terminal from SH group was converted to OH group with [Working Example 2] molecular weight 2500 and adding ethylene oxide to polysulfide polymer (Toray Thiokol Co. Ltd. (DB 69-079-1611) make, tradename LP2) of 4000, each polymer a and polymer b were acquired.

Inserting sulfur powder 19gr and triethylamine 0.3gr in glass container of 200 ml in this polymer a100gr, it mixed, continued 2 hours mixtures with 90 deg C and acquired transparent liquid of reddish brown.

Furthermore 2 hours vacuum outgassing were done with temperature.

viscosity of 25 deg C of polysulfide polymer c of OHterminal which is this product was 429 poise.

In addition, inserting sulfur powder 10gr and triethylamine 0.3gr in glass container of 200 ml in this polymer b100gr, it mixed, continued 2 hours mixtures with 90 deg C and acquired transparent liquid of reddish brown.

Furthermore 2 hours vacuum outgassing were done with temperature.

viscosity of 25 deg C of polysulfide polymer d of OHterminal which is this product was 750 poise.

【0024】

butadiene-acrylonitrile rubber 90 parts by weight, above-mentioned polysulfide polymer c10 parts by weight, zinc oxide 5 parts by weight, cyclohexyl benzothiazole disulphide 1 part by weight, stearic acid 1 part by weight,

部、およびカーボンブラック(HAF)30 重量部を 2 本ロールで練り、160 deg C、60 分間加硫させた。

同様に、ブタジエン-アクリロニトリルゴム 80 重量部と上記ポリサルファイド重合体 d20 重量部との混合物、およびブタジエン-アクリロニトリルゴム 70 重量部と上記ポリサルファイド重合体 d30 重量部との混合物について加硫させた。

【0025】

一方、比較対象として、上記ポリサルファイド重合体の代わりに硫黄を 1.5 重量部、ブタジエン-アクリロニトリルゴム 90 重量部、および可塑剤(モートン社製商品名 TP95)10 重量部以外は上記と同一割合の他の配合物からなる組成物を 160 deg C、15 分間加硫させた。

【0026】

得られた 4 つのサンプルについて物性測定をした。

結果は下記表 2 の通りであった。

【0027】

【表 2】

表 2

加硫剤	ポリサルファイド重合体			粉末硫黄
	c (10 部)	d (20 部)	d (30 部)	
硬さ(Hs JIS A)	63	60	57	57
引張強さ(kg/cm ²)	280	251	195	281
伸び(%)	620	560	440	590
100%引張力(kg/cm ²)	18	19	22	16
300%引張力(kg/cm ²)	83	94	110	78

ポリサルファイド重合体が添加されている本発明のゴム組成物は、100%および 300%の引張応力が優れていることが判る。

【0028】

さらに、ポリサルファイド重合体 d(30 部)使いものと粉末硫黄使いものについて、厚さ 1mm のシートを作成した。

得られた 2 つのサンプルを 15%メタノール混合ガソリンの透過試験をしたところ、ポリサルファイド重合体 d(30 部)使いものは、粉末硫黄使いものに比較して 2 倍以上透過しにくかった。

and carbon black (HAF) it kneaded 30 parts by weight with two-roll mill, 160 deg C, 60 min vulcanized.

In same way, it vulcanized concerning of butadiene-acrylonitrile rubber 80 parts by weight and of theabove-mentioned polysulfide polymer d20 parts by weight blend of blend, and butadiene-acrylonitrile rubber 70 parts by weight and theabove-mentioned polysulfide polymer d30 parts by weight.

【0025】

On one hand, sulfur 1.5 parts by weight, butadiene-acrylonitrile rubber 90 parts by weight, and plasticizer (Morton supplied tradename TP 95) other than of 10 parts by weight as description above 160 deg C, 15 min vulcanized composition whichconsists of other combination of same ratio in place of theabove-mentioned polysulfide polymer as comparative object.

【0026】

property measurement was done concerning sample of 4 つ which it acquires.

Result was sort of below-mentioned Table 2.

【0027】

【Table 2】

As for rubber composition of this invention where polysulfide polymer is added, 100% and 300% tensile stress is superior, understands .

【0028】

Furthermore, sheet of thickness 1 mm was drawn up concerning polysulfide polymer d (30 part) gift and powder sulfur gift.

2 sample which it acquires when permeation test of 15% methanol blended gasoline is done, 2 times or more it was difficult to transmit polysulfide polymer d (30 part) gift, by comparison with the powder sulfur gift.

また、前者は後者に比較してあきらかに耐オゾン性および耐候性が優れていた。

【0029】

【発明の効果】

本発明の組成物によって耐油性、耐ガス透過性、耐候性および耐オゾン性の優れたゴムとなる。

特に従来のゴムとしての特性を失わずにポリサルファイド重合体特有のガソリン、アルコール耐透過性の優れたゴムに改質することができる。

In addition, as for former by comparison with the latter whether Akira ozone resistance and antiweathering agent were superior.

[0029]

[Effects of the Invention]

It becomes rubber where oil resistance, gas permeation resistance, antiweathering agent and ozone resistance are superior in the composition of this invention.

Especially, without losing characteristic as conventional rubber it can improve in rubber where polysulfide polymer peculiar gasoline, alcohol permeation resistance is superior.